

用 XPS 研究三氧化二铁的硫化氢腐蚀产物

王丹慧 张振华 李萍 赵杉林 李飞*

辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺, 113001

摘要 模拟含硫原油加工过程中生成的具有高自然性的腐蚀产物, 利用 Fe_2O_3 与 H_2S 反应制备硫铁化合物, 将硫化反应产物分为两部分, 一部分保存在乙醇中, 一部分暴露于空气中。用 XPS 研究硫化产物及其氧化产物中 S、Fe 的存在形态。结果表明, 硫化产物中 S 主要存在形式是 FeS_2 ; 氧化产物中主要存在形式是硫酸盐, 少部分 FeS 、单质硫及 FeS_x 。硫化产物和氧化产物中 Fe 的主要存在形式都是 Fe_2O_3 和 FeS_2 。

关键词 硫腐蚀 FeS Fe_2O_3 硫酸盐 XPS

XPS Study on Hydrogen Sulfide Corrosion Products from Ferric Oxide

WANG Danhui, ZHANG Zhenhua, LI Ping, ZHAO Shanlin, LI Fei*

Department of chemistry, chemical engineering and environment, Liaoning Shihua University, Fushun 113001 China

Abstract: Ferric sulfide was used to react with hydrogen sulfide to produce iron sulfides which could be produced during the process of processing crude oil and had high pyrophorosity. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to investigate the sulfur and iron functional forms present in iron sulfide and oxidation products. The results show that sulfur present in iron sulfide in pyrite forms is converted into sulfate after oxidizing; The major iron form in iron sulfide and oxide are both ferric iron and pyrite.

Key words: sulfur corrosion; ferrous sulfide; sulfate ; XPS

1 前言

原油中存在的 H_2S 、硫醇等活性硫能够直接与金属作用使储罐及运输管道等设备腐蚀^[1], 生成的腐蚀产物化学性质活泼, 一旦与氧气接触发生氧化反应放出大量的热, 热量聚集引起温度上升, 最终自燃而引发火灾和爆炸事故, 对生命和财产造成严重威胁。已有多起含硫油品储罐着火爆炸事故^[2-5]。研究硫化产物的生成及氧化历程对预防事故具有重要意义。

张振华等^[6]结合差热-热重分析对腐蚀产物氧化反应尾气组成进行研究; 周鹤等^[7]利用扫描电镜和 X 射线能谱分析对 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 H_2S 腐蚀产物进行表征; Buckley 等^[8]通过 XPS 对暴露在氧气中的黄铁矿 (主要成分为 FeS_2 、 FeS 等) 表面进行研究, 认为在氧化反应最初 FeSO_4 便会稳定生成并随着反应的进行不断增加。并且在空气中氧化的 FeS 表面出现了少量 S_8 。长时间氧化反应后, 会出现 Fe 的氧化物, 但没有 S_8 生成。在目前的研究中, 采用 XPS 对硫化产物进行表征的报道较少。

X 射线光电子能谱法(XPS)是近年来新出现的最有效的表面元素分析方法之一, 最大的特色在于能获取丰富的化学信息, 可以定性定量提供样品表面存在的所有元素 (除 H 和 He 外) 的信息^[9]。采用 XPS 对 Fe_2O_3 的硫化产物和氧化产物试样表面元素及含量进行测定, 依据氧化前后元素含量及存在形式的变化分析硫化过程及氧化过程, 即进一步研究硫铁化合物的生成及自燃历程。

基金项目: 国家自然科学基金 (21171083) 资助

作者简介: 王丹慧 (1990-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为硫铁化合物自燃性的研究

通讯作者: 李飞, E-mail: weizn@126.com

2 实验方法

用 2L 圆底烧瓶与分液漏斗制备 H₂S，称取一定量 FeS 试剂放入烧瓶，向分液漏斗中加入配置好的稀盐酸，制得的 H₂S 气体导入储气袋中储存，使用奥氏气体分析仪分析储气袋内的 H₂S 和 O₂ 的体积分数，实验前均重新制气，控制储气袋内的 H₂S 体积分数在 90%~94%，O₂ 体积分数低于 3%。实验用 Fe₂O₃，浓盐酸，乙醇均为分析纯，N₂，99.99%。

称取 Fe₂O₃ 15 g 放入三口瓶，反应装置如图 1 所示，用薄膜气泵抽取储气袋中的 H₂S 气体，控制流量为 230 mL/min，在 25℃ 恒温水浴中硫化 6 h，制备 H₂S 腐蚀产物。将制备的硫化产物分成 2 份，一半用无水乙醇密封，另一半转移至锥形瓶内暴露在空气中，无水乙醇密封的样品被氧化的程度较低，而另一份样品会发生不同程度的氧化。

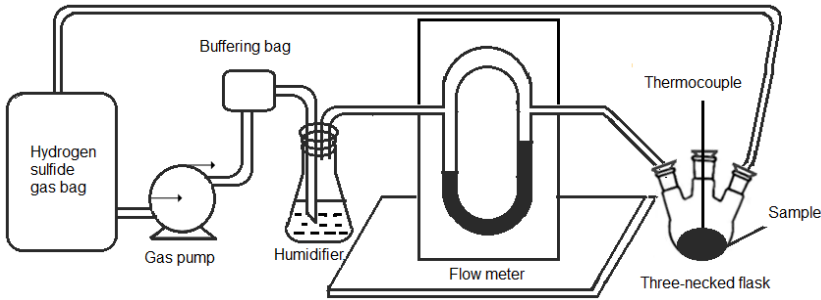


Fig. 1 Apparatus for sulfuration

采用 ESCALAB250 XPS 分析 Fe₂O₃ 硫化产物的表面元素，靶源为单色器 Al 靶 (1486.6eV)，发射电压 15kV，功率 300W，分辨率 0.1eV。内部真空度约 6.0×10⁻⁸mbar，以 C1s (284.6eV) 峰作为内标进行校正。在 XPS 图谱中纵坐标代表电子计数，横坐标为电子结合能 (Binding Energy, B.E)。基于各种价态元素的结合能不同，将所得 Fe2p 和 S2p 的 XPS 谱图采用 XPSPEAK 专用软件分峰拟合，选用 Shirley 方法扣背底。

3 结果与讨论

3.1 样品的全谱扫描

Fe₂O₃ 硫化产物中各组分的 XPS 谱示于图 2。

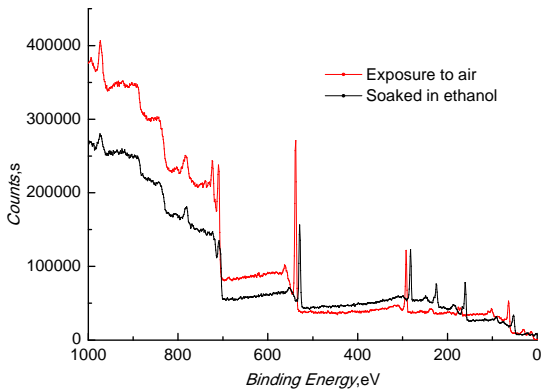


Fig 2 XPS spectra of all elements in sulfurization products

从图 2 可知在 535eV~157eV 以外，被乙醇浸泡的试样峰强度都比暴露在空气中的试样的强度低；在 531.2，284.2 和 55.2eV 等明显峰位置，暴露在空气中的试样比被乙醇浸泡过

的试样向高结合能方向移动，说明样品被氧化程度高；另外，从图上来看，特别是 150~250eV 区域，峰的形状有区别，说明两种样品间组成有区别。

3.2 Fe₂O₃ 硫化产物的 S 2p 图谱

试样的 S 2p 谱图曲线经最佳拟合后可将每幅谱图分为 3~4 个不同能量的峰，如图 3 所示。

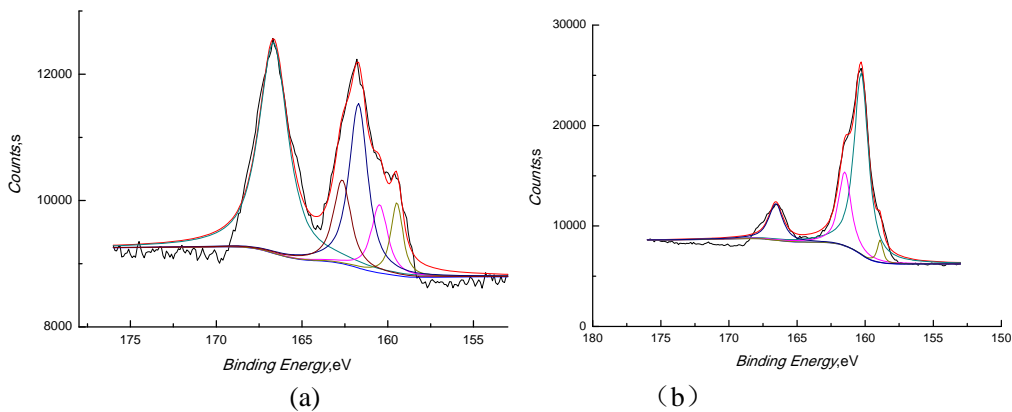


Fig 3 Peak-fittings of S2p XPS profile for Fe₂O₃ sulfurization products
(a) Exposure to air (b) Soaked in ethanol

图 3a 所示为暴露在空气中的 Fe₂O₃ 硫化产物 S 2p 拟合谱。168.3eV 可视为硫酸盐的特征峰，如 FeSO₄、Fe₂(SO₄)₃ 等；163.3 和 162.0eV 可认为是 FeS₂（或少量 FeS_{1.15}，数据库中其 BE 为 162.2eV）的峰；161eV 可视为 FeS 的峰；164.3eV 可视为 S₈ 的峰。图 3b 所示为乙醇密封的 Fe₂O₃ 硫化产物 S 2p 拟合谱，162.5eV 可视为 FeS₂；163.6eV 可视为 S₈ 的峰；168.8eV 可视为硫酸盐的特征峰；161.7eV 可视为 FeS 的峰。据此，按图 3 拟合后各类硫的归属，分别得出两种试样中该类形态硫的峰面积，见表 1。

Table 1 Sulfureous forms and content in iron sulfides from Fe₂O₃ by XPS Spectra

Sample	2p Binding energy in sample/ev	Model compounds	Area/%
Iron sulfides from Fe ₂ O ₃ (Soaked in ethanol)	163.6	S ₈	28.0
	161.7	FeS	10.9
	162.5	FeS ₂	42.7
	168.8	SO ₄ ²⁻	18.4
Iron sulfides from Fe ₂ O ₃ (Exposure to air)	164.3	S ₈	9.6
	161.0	FeS	6.4
	162/163.3	FeS ₂	33.8

168.3	SO ₄ ²⁻	50.2
-------	-------------------------------	------

表 1 中乙醇浸泡的试样，FeS₂ 是样品中 S 的主要存在形式；暴露在空气中的试样，硫酸盐是样品中 S 的主要存在形式，一部分 S 以单质和 FeS₂ 形式存在，较少部分以 FeS 形式存在，因为随着硫化过反应的进行，H₂S 不断被氧化成 S 单质，体系的成分、温度等条件的变化发生反应^[错误！未定义书签。]：FeS + S = FeS₂，使产物中 FeS₂ 含量增加，FeS 很少有时甚至检测不出来。

硫化产物氧化后，氧化值低的 FeS₂、FeS 明显减少，氧化值高的 SO₄²⁻组分含量明显增加，反应体系中存在少量 O₂，使生成的 FeS 发生氧化反应：FeS +2O₂ = FeSO₄，使产物中 FeS 减少 FeSO₄ 增加，空气氧化使硫化产物中 S 从氧化值低的单质向氧化值高的 SO₄²⁻转化。

3.3 Fe₂O₃ 硫化产物的 Fe 2p 图谱

Fe 的氧化物在 2 个特征峰往高结合能方向分别会出现对应的卫星峰：Fe（II）的卫星峰在 715eV 附近，Fe（III）的卫星峰在 719.8eV 附近，随着化合物中 Fe 的氧化程度不断增加，特征峰均往高结合能方向移动。这些特征为判断 Fe 元素的化学状态提供了良好的依据。

试样的 Fe 2p 谱图曲线经最佳拟合后可将每幅谱图分为 3~4 个不同能量的峰，如图 4 所示。

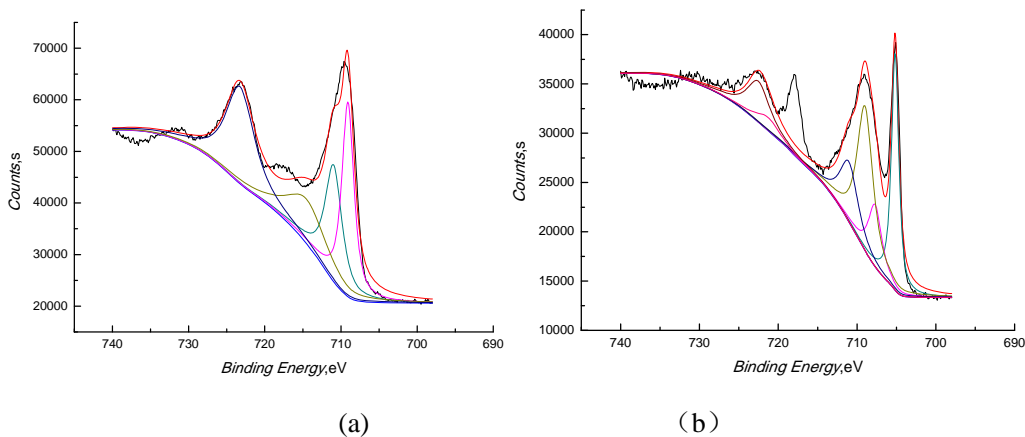


Fig 4 Peak-fittings of Fe2p XPS profile for Fe₂O₃ sulfuration products
(a) Exposure to air (b) Soaked in ethanol

图 4a 所示为暴露在空气中的 Fe₂O₃ 硫化产物 Fe 2p 拟合谱。711eV 可视为 Fe₂O₃(Fe2p3/2) 的峰，723.25eV 可视为 Fe2p1/2 的峰；710eV 可视为 FeS_x 的峰；710eV 附近可以认为是 FeS、FeS₂ 及其它 FeS_x 峰的叠加，但是受分析手段的限制不能把这些峰分开，因此归为 FeS_x。但从 S 2p 图谱上来看，试样组成以 FeS₂ 为主。7143eV 可视为为 FeSO₄。图 4b 为乙醇浸泡的 Fe₂O₃ 硫化产物的 Fe 2p 图谱。从 Fe 元素的形态上来看，707.3eV 可视为 FeS₂ 的峰；711.5eV 可视为 Fe₂O₃（2p3）的峰，其中 725.2eV 为 2p1 峰；713.4 可视为 FeSO₄ 的峰。据此，按图 4 拟合后各类铁的归属，分别得出两种试样中该类形态铁的峰面积，见表 2。

Table 2 Ferrous forms and content in iron sulfides from Fe₂O₃ by XPS Spectra

Sample	2p Binding energy	Model compounds	Area/%
--------	-------------------	-----------------	--------

in sample/ev			
Iron sulfides from	711.5	Fe ₂ O ₃	55.2
Fe ₂ O ₃	707.3	FeS ₂	38.4
(Soaked in ethanol)	713.4	FeSO ₄	6.4
Iron sulfides from	711	Fe ₂ O ₃	82.7
Fe ₂ O ₃	710	FeS ₂	6.0
(Exposure to air)	713	FeSO ₄	11.3

表 2 中乙醇浸泡的试样，Fe₂O₃ 是试样中 Fe 的主要存在形式，FeS₂ 占 38.4%，少部分以硫酸盐形式存在；暴露在空气中的试样，Fe₂O₃ 含量更高，FeS₂ 减少到 6%，硫酸盐含量有所升高。硫化产物氧化后，Fe 大多转化成 Fe₂O₃ 形式，少部分以 FeS₂ 及 FeSO₄ 形式存在，S 多被氧化成 SO₄²⁻。

有研究表明，在室温时将 FeS 等硫铁化合物粉碎研磨就能被缓慢氧化，生成少量 SO₂ 和大量 FeSO₄^[10]。在反应过程中，三口瓶内壁上有一定量液滴生成，这可能一部分是反应气体中有一定 H₂O 存在，另外部分是反应生成少量 H₂O 冷凝所致。

4 结论

- (1)Fe₂O₃ 与 H₂S 的硫化反应生成 FeS₂ 和 FeSO₄(或其他价态的铁的硫酸盐,有的带有结晶水)。
- (2) 硫化过程中伴随着 FeS、S₈ 以及其它一些中间产物（如 Fe₃S₄，FeS，FeO 等）的生成与转化。
- (3) 硫化产物氧化过程生成大量 Fe₂O₃ 和 SO₄²⁻，少部分 SO₂ 和 H₂O。
- (4) Fe₂O₃ 氧化产物中 SO₄²⁻ 含量较多，可能是硫化产物中的 FeSO₄ 没有参与反应，而 FeS₂、FeS 等的在氧化过程中生成 SO₄²⁻，也有可能是硫化产物氧化过程中在 O₂、H₂O 作用下生成 SO₄²⁻，这部分机理仍需要后续研究证明。

参考文献

[1]贾鹏林. 高硫原油加工过程中的防腐蚀技术[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2001,18(5):1

[2]Wu C, Li Z J, Li M, et al. Test of oxidation behavior of sulfide ore at ambient temperature for fire control [J]. J.Coal Sci.Eng., 2007, 13(3): 377

[3]Li P, Li J D, Zhao S L, et al. Prevention of spontaneous combustion of sulfur-containing oil tanks [J]. Petroleum science and technology, 2006, 24: 1009

[4]张振华, 李萍, 赵杉林等. 硫化亚铁引发储油罐火灾危险性的研究[J]. 中国安全科学学报, 2004,14(11):96

[5]Li P, Li J D, Zhao S L, et al. Research on the danger of fires in oil tanks with sulfur [J].Fire Safety J., 2005, 40: 331

[6]张振华,赵杉林,李萍等.常温下硫化氢腐蚀产物的自燃历程 [J]. 石油学报(石油加工). 2012, 28（1）： 123

[7]周鹄, 刘博, 许菲等. 含硫油品储罐腐蚀产物自燃性的对比研究[J].石油化工高等学校学报. 2013, 26（2）： 21

- [8]Buckley A N, Woods R. Mechanochemical phenomena in Ultrafine Milling[J]. Appl. Surf. Sci., 1987, 27 (4) : 156
- [9]李梅, 杨俊和, 张启锋等. 用 XPS 研究新西兰高硫煤热解过程中氮、硫官能团的转变规律[J]. 燃料化学学报, 2013, 11 (41) : 1287
- [10]Pavelko G F. Mechanochemical Reactions of Elementary Sulfur and Iron Sulfides with Hydrogen,Oxygen and Water[J]. Russian J.Inorg.Chem., 2008, 53 (7): 981